

Japanese Patent Application Laid-Open No. 25682/1975

(JP-A-50-25682)

What is claimed is:

1. A process for producing a rubber-plastic composite, which comprises relatively moving a thermoplastic plastic component and a vulcanized rubber component with rubbing and contacting the two components, melting or fusing the plastic surface being in contact with the rubber component, and solidifying the melted surface with keeping the plastic component in contact with the rubber component to obtain the rubber-plastic composite, wherein the combination of the plastic component and the rubber component is selected from the group consisting of the following combinations: a poly(ethylene terephthalate) or a poly(tetramethylene terephthalate) and a nitrile rubber; a poly(ethylene terephthalate), a poly(tetramethylene terephthalate), a polar elastic linear block copolymer comprising a polyester block and polyether block or a polyformaldehyde and a polyepichlorohydrin or a epichlorohydrin/ ethylene oxide rubber; a polyamide and a polyepichlorohydrin, a polyurethane cured with sulfur, a nitrile rubber or a styrene/ butadiene rubber; a polycarbonate and a nitrile rubber or a polyepichlorohydrin; a vinyl chloride polymer or a styrene/ acrylonitrile copolymer and a nitrile rubber; a methyl methacrylate resin and a polyepichlorohydrin; a substantially linear and crystalline olefin polymer obtained by a solution polymerization at low pressure which comprises

a polymer up to 70% and an ethylene/ α -monoolefin copolymer or a ethylene/ α -monoolefin/ diolefin terpolymer composition; a low-density polyethylene comprising a polymer up to 55%, a crystalline copolymer of an ethylene and a vinyl alkanoic acid ester, an alkyl acrylate or a vinyl chloride and an ethylene/ α -monoolefin copolymer or an ethylene/ α -monoolefin/ diolefin terpolymer; a poly(ethylene terephthalate) or a poly(tetramethylene terephthalate) and a styrene/ butadiene rubber or a polybutadiene rubber; a polar elastic linear block copolymer comprising a polyester block and polyether block and a trans-polypentenamer, a natural rubber, a styrene/ butadiene rubber, a nitrile rubber, a polyurethane rubber, an acrylate rubber, a polychloroprene, a propylene oxide/ unsaturated epoxide rubber or a polybutadiene; a polyamide and a fluoro elastomer containing a vinylidene fluoride, a natural rubber, a polychloroprene, a trans-polypentenamer or a polybutadiene rubber; a polycarbonate and a polybutadiene rubber; a poly(vinylidene fluoride) and an acrylate rubber; a methyl methacrylate resin and a nitrile rubber; a poly(chlorotrifluoroethylene) and a styrene/ butadiene rubber; and polyurethane plastics and a styrene/ butadiene rubber or a natural rubber.

優先権登録請求式		
優先権	第一回の国名	第一回の出願日
イギリス国	1973年3月9日	英/1591/152
種類	19年月日	年月日
	19年月日	年月日

特許願

特許庁長官 殿 1974年3月8日

1. 発明の名称

ゴム-プラスチック複合体の製造方法

2. 発明者

名前 手 品名
住所 ライギリス国ストラットフォードシティ、ラムワース、
氏名 レジナルド、トマス、ドナルドヒル、ロード 60
(ほか1名)

3. 特許出願人

住所 手 品名
住所 ライギリス国ロンドン、エストリニ、セント、ヘンリイ・ハウス
(ほか1名)

4. 代理人

住所 手 品名
住所 〒100 東京都千代田区大手町二丁目2番1号
氏名 (6669)外理上 浅村 錦 (ほか3名)

5. 代理人

住所 手 品名
住所 〒100 東京都千代田区大手町二丁目2番1号
氏名 (6669)外理上 浅村 錦 (ほか3名)

明細書

明細書の添付(内容に変更なし)

1. 発明の名称

ゴム-プラスチック複合体の製造方法

2. 特許請求の範囲

熱可塑性プラスチック成分を相溶性加硫ゴム成分と摩擦接觸させて相対運動させ、それによりゴム成分と接觸するプラスチック表面を磨耗し、次いでプラスチック成分をゴム成分と接觸させたまま模固させることを特徴とする、ゴム-プラスチック複合体の製造方法。

3. 発明の詳細な説明

本発明はゴム-プラスチック複合体に関する。

ゴム-プラスチック複合体を製造する種々の方法が開発されている。たとえば、接着剤成分によつてゴム成分をプラスチック成分に接着することが提案されているが、しかしこれはきたない時間のかかる方法であり、かつ接着剤組成物は接着すべき特定のゴムとプラスチックに依存して選ばなくてはならない。また、接着剤被覆は環境によつて汚染され、その結果効果が失われる。また、選

⑯ 日本国特許庁

公開特許公報

特開昭50-25682

⑯公開日 昭50(1975)3.18

⑯特願昭49-27005

⑯出願日 昭49(1974)3.8

審査請求 未請求 (全10頁)

府内整理番号 6660-48

6438-37

7166-37

⑯日本分類

2506L213

250B2

2405A03

⑯Int.C12

B29C 27/08

B29H 9/00

B32B 25/08

C09J 5/00

ばれたゴムとプラスチックを接觸結合、すなわち少なくとも1つの成分を溶融し、溶融成分を他の成分と接觸させた状態で模固させることにより接合することも提案されている。この方法は成分が接合の所定の位置になるまで少なくとも1つの成分を高温に保持することを必要とし、時にはプラスチックまたはゴム成分の表面の一部のみを接觸しようとする場合適切で精確な位置合せが困難である。溶融プラスチックの射出または圧縮成形による接觸結合は均一な高温加熱、高圧およびしばしば溶融物質の噴出によつて生じる「フラッシュ」の除去を必要とする。

また、プラスチック成分を互に接觸させて組立て、この組立体の所望の接觸位置を少なくとも1つの成分に直接適用されるかまたは工具と成分間に置かれた中間物質に適用された摩擦工具によつて加熱することによつてプラスチック成分を互に接觸接觸することも提案されている。この方法は工具が適用される表面が摩耗を受けやすくかつ摩耗熱は少なくとも1つの成分中を伝導しなけれ

ばならないことから用途が制限されるという欠点を有する。

本出願人は熱可塑性プラスチック成分の摩擦表面すなわちゴム成分と接触している表面が溶融するまでプラスチック成分を相溶性加硫ゴム成分と摩擦接触させて相対運動させ、次いで溶融表面を冷却してゴムと接触させたまま凝固させることによりゴム-プラスチック複合体を予期され得ぬ有利な方法で製造出来ることを見出した。2つの金属または2つの熱可塑性プラスチック成分をこの方法で互いに接着することはすでに提案されている。この方法は2つのこのような類似の成分間に類似の物理特性の点から接着を形成せしめると考えられる。しかしながら、この方法により非類似物質特に熱可塑性プラスチックと加硫ゴムのような非類似物質間で接着を行わせることは予期することが出来ない。

本出願人は本発明により熱溶融接着によつて達成出来るよりもはるかに大きな接着強度を有するゴム-プラスチック複合体たとえばポリホルムア

特開昭50-25682(2)

ルテヒド-ポリエピクロルヒドリンゴム複合体およびナイロン/ヨーニトリルゴム複合体(ニトリルゴム表面は接着により感応するようたとえば次亜塩素酸塩または放射線によつて予備処理されていない)を製造出来ることを見出した。また、接着中溶融プラスチック表面の自己潤滑効果により、接着完了前に成分を正確に位置づけることが出来る。また、本出願人はこの方法によつてこわれやすいプラスチック成分を損傷させることなくゴムに接着出来ることを見出した。本発明の他の利点は必要な装置および操作方法が簡単であること、プラスチック表面は融解されると速速的に新しくされことにより接着表面の汚染が避けられること、外部加熱が必要でないこと、高圧が必要でないこと、必要な摩擦時間はわづか数秒であることおよび複雑で正確な形状に予備形成されたプラスチックとゴム成分を損傷することなく接着出来ることである。また、本出願人は驚くべきことにある場合にはプラスチック表面をたとえば酸性次亜塩素酸ナトリウム溶液で予備処理することに

よつて改良された接着強度を有するゴム-プラスチック複合体をつくることが出来ることを見出しだが、これは処理プラスチック表面が溶融されて接着中には速速的に新しくされるとから予期されぬことである。

プラスチックとゴム成分間の相対運動は任意の便利な方法で得ることが出来る。たとえば2成分を運動させることが出来る。摩擦は回転、角または線運動によつて生ぜしめることが出来る。角または線摩擦溶接は中空複合体の製造に有利である。運動は速速的すなわち1方向であることが出来または振動的であることが出来る。所望なら、成分は反対運動させることが出来る。所望なら、成分は旋盤の上に接着することができる、そして所望の際に迅速に停止させることが出来ることから空気駆動がしばしば有利である。成分の1つまたは両方を機械的に運動させる他の方法は表面間に急速な小さい振動運動を起させる起可動摩擦接合技術を用いることである。

相対運動の条件たとえば運動速度および期間を

らびに成分間圧力はプラスチック成分の摩擦表面を融解させるような条件である。通常、わずか数秒の時間たとえば1乃至10秒およびわづか100乃至500 kN/cm²の圧力が必要とされる。適当な速速相対回転運動速度の例は750乃至3000 rpmである。振動運動が使用される場合、50~200 Hz特に100 Hzの周波数で速度の弦をしてあるいは線運動の場合約0.1~6 mm、好ましくは1~4 mmで行うことが出来る。外部加熱は必要でないが、所望なら使用することが出来る。

こわれやすいゴムまたはプラスチック成分を接着しようとする場合、このものは摩擦を行う前にたとえば液体窒素またはドライアイス/アセトン中で凍結することによつて硬化することが出来る。プラスチック表面が溶融したら、成分を正確に位置させ、相対運動を停止し、そして組立体を冷却してプラスチック表面を凝固させることが出来る。相対運動は応力を避けるために迅速に停止させるのが好ましい。運動が回転の場合、相対運動

は静止成分またはより遅く動く成分を解放してより早く動く成分の速度と一致せるように速度を上げて停止させることが出来、そして両成分を速度を落して調和せざることが出来る。プラスチック表面が接着する間接着部にわづかの圧力を保持するのが好ましい。

加硫ゴムと熱可塑性プラスチック表面は相溶性物質であることが必要で、プラスチック表面の融点はゴムが分解する温度以下であることが好ましい。本発明により、接着することが出来る相溶性、熱可塑性プラスチックと加硫ゴムの例は次のようである。

プラスチック

実質的に細状の結晶性低圧溶被オレフィン重合体たとえば高密度ポリエチレン、ポリブロピレンおよびエチレンまたはブロピレンとの相互共重合体または少量のブチene-1、ヘキセン-1またはジエン单

ゴム

エチレン/ローモノオレフィン共重合体またはエチレン/ローモノオレフィン/ジオレフィン三量重合体組成物(最高70%重合体含有)

量体たとえばブタジエンとの共重合体

熱可塑性高圧重合エチレンたとえば低密度ポリエチレンまたはエチレンとビニルアルカノイジタエステルたとえば酢酸ビニル、アルキルアクリレートたとえばエチルアクリレートおよびビニルハライドたとえば塩化ビニル

エチレン/ローモノオレフィン共重合体またはエチレン/ローモノオレフィン/ジオレフィン三量重合体組成物(最高55%重合体含有)

トランス-ポリベンテオーマー。ステレン/ブタジエン。ポリブタジエン。

ポリカーボネート、好ましくはヒドロキシル基が芳香族環に直接結合したジヒドロキシル化合物から誘導された炭酸のポリエステル

ニトリル。ポリエピクロルヒドリン。ポリブタジエン。

塩化ビニル重合体たとえばポリ(塩化ビニル)、ポリ(ビニルジクロライド)およびポリ(塩化ビニリデン)

ニトリル

ポリ(沸化ビニリデン)

アクリレート

ステレン-アクリロニトリル共重合体

ニトリル

パースペクタス(メチルメタクリレート樹脂)

ポリエピクロルヒドリン。

ポリ(クロルトリフルオロエチレン)

ニトリル。

ポリウレタン

ステレン/ブタジエン。

天然。

ポリホルムアルデヒド

ポリエピクロルヒドリン。

エピクロルヒドリン/環化エチレン。

ビニリデンフルオライドフルオローエチストマーは沸化ビニリデンと/またはそれ以上の他のフルオローオレフィンたとえばクロルトリフルオロエチレン、ヘキサフルオロプロパン、アトラフルオロエチレン、ジクロロジフルオロエチレン、クロロフルオロエチレン、沸素化ビニルエステル、フルオローアクリル酸誘導体、沸素化アルキルビニルエーテル(たとえばペルフルオロビニルペルフルオロアルキルエーテル)および1,2,3,3,3-ペンタフルオロプロパンとの共重合体である。適當な共重合体の例は商標ビトンM、ビトンB、ビトンE 60°C、フルオレルおよびテクノフロンの下で入手可能なものである。

ゴムおよび(または)プラスチックは通常の成分たとえば充填剤、填料、経年変化防止剤、安定剤および可塑剤とコンパウンドにすることが出来る。

本出願人はある加硫ゴムと熱可塑性プラスチック成分間の接着を達成または改善するために、特にゴムが各々個の主鎖炭素原子に対し少なくと

または刷毛塗りによつて行つことが出来、もし化学試剤の残留物が接着または複合体に留ましくない効果を有する場合は処理後残留物を除去しなければならない。他の予備処理は照射たとえばUV照射またはグロー放電および炎処理である。処理時間は成分全体を留ましくないほど悪化させることなく成分表面を修正するのに十分な時間であることが必要である。予備処理時間の例は5秒乃至5分である。

ある場合、特にゴム表面の引張強度が低い場合はゴムが天然ゴムの場合改良結果を与える他の修正法は摩擦運動の前に摩擦表面間に潤滑剤を適用することである。これは初期トルクを低下させ、ゴムの磨耗を低下させかつ驚くべきことに接着強度を改良するという効果を有する。適当な潤滑剤の例はシリコーン、ポリ(テトラフルオロエチレン)およびゴムプロセスオイルである。本出願人は潤滑剤は一般に相対運動中除去されるので、接着強度に有害でない。

本発明は2成分のみすなわち2つのゴム成分と

も1つの二重結合を有する炭化水素重合体の加硫物である場合、少なくとも1つの成分の表面を予備することが必要であることを見出した。通常ゴム表面が処理されるが、しかしある場合にはプラスチック表面を処理することにより、たとえばナイロン表面をステレン/アタジエンゴムに接着する前に酸性次亜塩素酸ナトリウム溶液で処理することにより改良された接着を得ることが出来る。驚くべきことにプラスチック表面の予備処理が接着を改良することであり、その効果は摩擦溶融中に失われると考えられるのが普通であるから意外なことである。

適当な予備処理としては、たとえば酸性次亜塩素酸ナトリウム、過硝酸、トリクロリソシアヌル酸(アーラーカラー-91)の水溶液、ナトリウムジクロリソシアヌル酸(アーラーカラー-608)または4(アーカルボキシフェニル)-1,3,5-トリアゾリシン-2、4-ジオンの1モルwt/vol.ジオキサン溶液を用いて表面を化学処理することである。化学処理は任意の便宜的手段たとえば浸漬、噴霧

1つのプラスチック成分からなる複合構造体を製造する方法に限定されない。本発明は追加の成分をゴムおよび(または)プラスチックおよび(または)金属でつくり、これを本発明の方法によりプラスチックまたはゴム成分に接着することが出来る多成分構造体の製造も包含する。あるいは、追加成分はプラスチックとゴム成分を本発明方法によつて接着する前または後でプラスチックまたはゴム成分のいずれかに任意の便宜的手段によつて接着子とが出来る。

本発明は非相溶性物質を他のよづの物質と相溶性である物質を間接するなどによつて接着するのに用いることが出来る。たとえば、金属を直接接着しないゴム成分に、本発明によりゴム成分に接着されかつ任意の便宜的手段によつて金属に接着される介在プラスチック成分によつて間接的に接着することが出来る。同様にして、ゴム成分を本発明によりプラスチック成分に摩擦接着させ、プラスチックまたはゴム成分を摩擦接着させた他の便宜的手段によつて他のプラスチックまたは

はゴム成分に接着することが出来る。本発明により相互に相溶性の物質を介して互いに接着された非相溶性物質の組立体の例はナイロン-マレイン酸化ポリプロピレン-エチレン/ジロビレン/ジエン三重合体およびポリホルムアルデヒド-ポリエピクロルヒドリジ-ニトリルゴムである。

本発明を次の実施例により説明する。

実施例1

下記のゴム組成物を4.0mm×7.6mm×22.86mmのモールドに入れて150℃で60分加硫した。加硫物から4.0mm×50mm×50mmのシートを切断し、旋盤の面に接着した。面板を100mmで回転し、固定された直径25mmのポリプロピレンロッドをシートの回転中心に垂直に押圧しプラスチック表面を溶融させるのに十分な圧力を加えた。5秒後ポリプロピレンロッドを圧力から解放し、ゴムに付着させたまま自由に回転させ、30秒間冷却させた。冷却後、ポリプロピレンロッドは割離の際ゴムの損傷が起きるほど加硫ゴムに強固に付着していた。

ゴム組成物	重量部
EPDMゴム(ロイアレン502)	100.0
急速押出しフーケスカーポンプラック	150.0
サンバル2280油	100.0
酸化亜鉛	5.0
ジナルジオカルバミン酸亜鉛	2.0
2-メルカプトベンズチアゾール	1.5
テトラメチルチラムジサルファイト	0.5
硫黄	2.0

実施例Ⅱ

低密度ポリエチレン製ロッドを用いて実施例Ⅰを繰り返した。剥離するとゴムが損傷した。

実施例Ⅲ

下記のゴム組成物を適当なモールドで150℃で60分加硫して長さ30mmおよび直径1/2inの円筒形エラストマー成分をつくつた。ゴム円筒を旋盤のチャックに接着し、一端に実施例Ⅰに記載の方法により直径1/2inのポリプロピレンロッドを接着した。次に2mm長さがゴム円筒に付着したままになるようにポリプロピレンロッドを切断し

特開昭50-25682(5)た。旋盤のチャックの円筒体の位置を逆にし、その他端に実施例Ⅰに記載の方法によりある長さの直径1/2inポリプロピレンロッドを接着した。この第2ロッドをゴム円筒に2mm長さ付着させたままにして切断した。このようにしてポリプロピレン円筒の両端にゴム円筒を接着してなる生成物を得た。次にポリプロピレンを成形して振動防止材とする。

各ポリプロピレンの端片に幅6mmの溝をつけ、1.0-トントアベリ試験機テストを行いやすくした。試料を各ポリプロピレン端片を縫め付けて純粋引張りで延ばし、50mm/分の速度で分離中破損点における荷重を測定した。3850KN/m²の力でゴム面に破損が起つた。

ゴム組成物	重量部
EPDMゴム(ロイアレン502)	100.0
急速押出しフーケスカーポンプラック	80.0
サンバル2280油	60.0
酸化亜鉛	5.0
ジナルジオカルバミン酸亜鉛	2.0

2-メルカプトベンズチアゾール	1.5
テトラメチルチラムジサルファイト	0.5
硫黄	2.0

実施例Ⅳ

実施例Ⅲを繰り返したが、ただしプラスチック成分はナイロン12からつくり、加硫ゴム成分は下記の成分を150℃で40分加硫してつくつた。摩擦溶接前に、加硫ゴム成分を次亜塩素酸ナトリウムの酸性溶液に5分間浸漬した。

この溶液の組成は次のようであつた：

1/2wt/vol次亜塩素酸ナトリウム溶液 30ml
過塩素酸 10ml
水 1000ml

摩擦溶接後、複合体を実施例Ⅲと同様にしてテストし、6750KN/m²の力でゴム面に破損が生じることが分つた。

ゴム組成物	重量部
スチレン-ブタジエンゴム(イントール100/1500)	100
高摩耗フーケスカーポンプラック(ヨ330)	50

鉛油	5.0
酸化亜鉛	3.0
硫黄	1.75
ステアリン酸	1.0
ヨーシクロヘキシルベンズチアゾール-2-スルフエシアミド	1.0
1,ノクツスズA(4-イソプロピルアミノ-2-ジフェニルアミン)	0.15
BLB2.5	1.25

BLB2.5はジフェニルアミンとアセトニの高濃度反応生成物である。

実施例Ⅴ

実施例Ⅳを繰り返したが、ただしプラスチック成分はナイロン6からつくり、ゴム成分は下記の組成物を150℃で40分加硫することによつてつくつた。摩擦溶接前に、加硫ゴム成分を実施例Ⅳと同様にして酸性次亜塩素酸ナトリウム溶液に

浸漬した。テストした際ゴム面に破損が生じた。

ゴム組成物	重量部
ブタジエン-アクリロニトリルゴム (ブタコジ△3003)	100
高摩耗フアーネスカーボンプラック (ヨ330)	50.0
ジアルファノールフタレート	1.0
ステアリン酸	2.0
酸化亜鉛	5.0
ビニシクロヘキシルベンズチアジル-2- スルファンアミド	1.0
炭酸マグネシウム被覆研磨 1ノクツスB(アセトン/ジフェニルアミン 結合物)	1.5 1.0

「アルファノール」は商標で、ジアルファノールタレートは C₆ - C₉ アルコール基可塑剤である。

实施例四

実施例Ⅳを繰り返したが、たゞレジラスチック成分はナイロン1/2からつくり、ゴム成分は実施例Ⅳで用いた組成物を150℃で40分加硫することによりつくつた。この実施例で加硫物は

をテストするとゴム面で破損した。

实施例X

実施例Ⅳを繰り返えしたが、ただしプラスチック成分はポリカーボネートからつくり、ゴム成分は実施例Ⅳに記載の組成物を150%で40分加熱することによりつくつた。複合体はテストの際ゴム面で破損した。

实施例2

実施例Ⅴを繰り返せしたが、たゞレジラスチック成分はポリ(塩化ビニル)がらつくり、ゴム成分は実施例Ⅳに起載の組成物を15.0℃で40分加熱することによりつくつた。複合体はテストの際ゴム面で破損した。

寒热例证

実施例Ⅴを繰り返したが、ただしプラスチック成分はポリ(エチレンテレブタレート)(商標アルナイドとして入手)からつくり、ゴム成分は実施例Ⅵに記載の組成物を150℃で40分加熱することによりつづつた。摩擦滑接前に、加硫ゴム成分を実施例Ⅳと同様にして酸性次亜塩素酸ナト

性次亜塩素酸ナトリウムで処理しなかつた。テストの際ゴム面に破損が生じた。

实施例四

実施例Ⅳを繰り返えしたが、ただしプラスチック成分は商標デルリンとして入手されるポリホルムアルデヒドからつくつた。ゴム成分は下記の組成物を150°Cで60分加硫してつくつた。複合体は2450 kN/m²の力でゴム面で破損した。

主成分	重量部
ポリエピクロルヒドリン(エルカラード)	1.00
高摩耗ファーネスカーボンプラック(No.330)	4.0
エチレンチオウレア	1.5
ニッケルジチルジチオカルバメート	1.0
ステアリン酸亜鉛	1.0
鉛丹(Pb3O4)	5.0

案例分析

実施例Ⅴを繰り返えしたが、ただしプラスチック成分はポリ(メチルメタクリレート)からつくり、ゴム成分は実施例Ⅳで用いた組成物を150mgで60分加硫することによりつくった。複合体

リウム溶液に没入した。テストの際ゴム面に破損が生じた。

实施例 XIII

270 °Cに加熱した脱脂鋼製「ボタン」をレジ
ルシノールとヘキサメチレンテトラミンを含有す
るナイロン／／粉末の流動床に非常に簡単に（約
5秒）浸漬し、次いで冷却し、鋼製「ボタン」の
面にナイロン／／を軽く被覆した。このナイロン
被覆鋼製ボタンを旋盤に装着し、約1,000 rpm
で回転した。実施例Ⅳと同様にして次亜塩素酸ナ
トリウムの酸性溶液で処理した実施例Ⅳに記載の
組成物の硬化B.B.Rのロッドを鋼製ボタンのナイ
ロン被覆に5秒押圧し、次いで付着させたまま自
由に回転させ、接着を形成した。工程を繰り返す
ことにより、鋼製ボタンをB.B.Rロッドの他端
に接合した。インストロン試験機で複合体ロッド
の引張強度をテストすると、ガム面に破損が生じ
た。

レジルシノールおよびヘキサメチレンテトラミンは次のとおりしてオイロン酸率に満足した。

ジエチルエーテルに1重量部のレザルシノールを溶解したものを50重量部のナイロン粉末と完全に混合し、次いで溶剤を除去した。クロロホルムに0.5重量部のヘキサメチレンテトラミンを溶解したものを他の50重量部のナイロン粉末と完全に混合し、次いで溶剤を除去した。次に、この2つのナイロン粉末を互いに混合した。

実施例 XV

下記のゴム組成物を4.0 mm × 76.2 mm × 228.6 mmのモールドで150 °Cで40分加硫した。このシートを次のものからなる酸性次亜塩素酸塩溶液に5分間浸漬した。

水	1000 ml
酸塩酸	5 ml
1.25 wt/vol の有効塩素を含有する次亜塩素酸ナトリウム溶液	30 ml

このシートを水洗し、乾燥した。2500 rpmで回転するポリタロルトリアルオロエチレンの1/2 mmロッドをシートに1.5 mmの力で10秒押圧し、回転を停止させた。締め付け力を30秒保持

した。冷却後、ロッドは加硫ゴムに強固に付着していた。

ゴム組成物	重量部
ステレン-ブタジエンゴム(イントール1502)	100
高摩耗フアーネスカーボンブラック(N330)	48.75
鉛油	5.0
酸化亜鉛	3.0
ステアリン酸	1.0
硬質	1.75
ヨーシクロヘキシルベンズチアジル-2-スルフェンアミド	1.0
1ノクツスZ ^A (イソプロピルアミノ-ジフェニルアミン)	0.25
1ノクツスB L B	2.5

1ノクツスB L Bはカーボンブラック上に吸収されたアセトンとジフェニルアミンの結合物である。

実施例 XV

内部寸法35 × 25 × 18 mm、壁厚約2 mmおよび開放端の有効壁厚を5 mmとする開放端のフランジ(35 × 25)を有する中空開放端右傾斜箱を

実施例 XIV に記載の次亜塩素酸塩処理加硫SBR組成物からつくつた。この箱をフランジのついた開放端をメカソニック鍍状溶接機に繋結した同じようなナイロノの中空箱のフランジのついた開放端と接觸させて同じ溶接機に繋結した。フランジのついた両端部を周波数100 Hzおよび圧力約10.4 kN/m²(1560.12 N/mm²)を用いて振幅3 mmで1秒間接觸したまま振動させた。

冷却後、得られた閉じた中空複合体に穴をドリルで開け、複合体に圧力41.4 kN/m²(6060.12 N/mm²)の空気を充填したが、破損は生じなかつた。

実施例 XV

ゴムまたはプラスチックの3 × 6 × 0.25 mmシートを旋盤で1500 rpmで回転させ、旋盤の時間/圧力制御装置上のコレットに取り付けたプラスチックまたはゴムの回転しない端部が平らなロッドをシートの中心に接觸させてシートにはば垂直にして動かした。摩擦接觸をわざかの圧力下で保持し、プラスチック成分の接觸面を磨歎し、次いでシートに対する回転力を切り離し、ロッドの

ブレーキを解放し、両成分を調和させて回転した。組立体は数秒で停止し、接觸はプラスチック表面が堅固するまで保持した。5 mm/分の速度で90°剝離テストを行つた限少なくとも部分的にゴム成分に破損が生じたことにより効果的な接着が得られたことが指摘された。

この工程を種々のゴムおよびプラスチック成分について行つた。

次の条件下で次の成分間で良好な接着が得られた。

注: 示された圧力値は直徑2.54 mm円形域についてのものである。

シート	ロッド	ロッド直徑 (mm)	時間 (秒)	圧力 (kN/mm ²)
ポリブタジエン(T)	ハイトレル	1.27	5	207
ポリブタジエン(T)	ナイロン12	1.91	5	276
ポリブタジエン(T)	ナイロン6	1.91	5	276
ポリブタジエン(T)	ナイロン6.6	1.91	5	276
ポリブタジエン(T)O	アーナイト	2.54	8	344
ポリブタジエン(T)O	ポリカーボネート	2.54	8	344

天然ゴム(7)	ハイトレル	1.27	5	207	
天然ゴム(7)	ナイロン1/2	1.91	2	276	
天然ゴム(7)	ナイロン1/1	1.91	2	276	
パレル58	ハイトレル	1.27	5	344	
BBR(7)	ナイロン6:10	1.91	2	307	
アクリル酸塩ゴム	ハイトレル	1.27	7	482	
アクリル酸塩ゴム	カイナール	1.27	7	482	
トランス-ポリーベンテ	ハイトレル	1.27	5	344	
ナマー	トランス-ポリーベンテ	ナイロン1/2	1.91	5	344
エピクロルヒドリン/酸化エチレン共重合体	テンレリン	2.54	5	276	
ポリエピクロルヒドリン	ハイトレル	1.27	5	207	
ポリエピクロルヒドリン	ナイロン1/2	1.91	3	344	
ポリエピクロルヒドリン	ナイロン6	1.91	3	344	
ポリエピクロルヒドリン	ポリカーボネート	2.54	5	276	
ポリエピクロルヒドリン	デルリジ	2.54	5	276	
ニトリルゴム(7)	ポリメチルメタクリレート	1.27	5	207	
ニトリルゴム(7)	ハイトレル	1.27	5	207	
ニトリルゴム(7)	テナイト	2.54	3	207	

特開昭50-25682(8)

ニトリルゴム	ナイロン1/2	1.91	2	207
ステレン/アクリロニトリル共重合体	ニトリルゴム	1.91	3	207
ポリクロルブレン	ハイトレル	1.27	5	344
ポリクロルブレン(7)	ナイロン1/2	1.91	5	344
ポリクロルブレン(7)	ナイロン1/6	1.91	5	344
アジプレン	ナイロン1/2	1.91	5	207
ビトンB	ナイロン1/2	1.91	7	344
ビドンB	ナイロン6:6	1.91	9	482
BBR	ナイロン1/2(7)	1.91	1	276

(4) = 成分表面を摩擦接觸前に実施例1に記載の新たにつくつた酸性次亜塩素酸ナトリウム溶液に約1分間浸漬し、次いで水ですすぎ乾燥して予備処理した。

(5) = 商標ドトレックスRの下で入手される芳香族油潤滑剤の薄いフィルムを成分表面に摩擦接觸前に塗つた。

(6) = 成分表面を摩擦接觸前に実施例1に記載の新たにつくつた酸性次亜塩素酸ナトリウム溶液に約4分間浸漬し、次いで水ですすぎ乾燥して予備処理した。

理した。

アジプレン=ポリウレタンゴムの商標

アーナイト=ポリ(エチレンテレフタレート)の商標

デルリン=ポリホルムアルデヒドの商標

ハイトレル=ポリエスチルブロックとポリエーテルブロックを有するエラストomersチック繊維の商標

カイナール=ポリ(ビニリデンフルオライド)の商標

パレル58=プロピレンオキシド/アリルグリシルエーネル共重合体の商標

テナイト=ポリ(テトラメチレンテレフタレート)の商標

ビトンB=沸化ビニリデン共重合体の商標

次亜塩素酸塩処理ゴム表面にデュトレックスRを塗つた場合天然ゴム-ナイロン1/2接着強度が改良された。

ポリアタジエンゴムとアーナイト間に油潤滑剤じゃなくて次亜塩素酸塩処理を用いて接着を形成

したが、このものは油潤滑剤を用いた場合ほど強力でなかつた。

ゴム成分は次の組成を有した。

重量部	
ポリアタジエン(シエルカリフレックスBR/220)	100.0
硫酸	1.75
ヨーシクロヘキシルベンズナジル-2-	0.8
スルファンアミド	
ステアリン酸	2.0
酸化亜鉛	3.0
プロセスオイル(サンデックス7.90)	15.0
1ノクツクスR(4-イソプロピル-4-アミノジフェニルアミン)	0.25
1ノクツクスBLB	2.5
8330カーボンブラック	58.75
1ノクツクスBLB	はカーボンブラック上に吸収されたアセトン/ジフェニルアミン反応生成物である。
コンパウンドは15分間の加熱期間後/35℃で50分硬化した。	
天然ゴム(BMR10)	100

硫酸	3.5
ヨウ化クロロヘキシルベンズチアジル-2-スルフエンニアミド	0.5
ステアリン酸	2.0
酸化亜鉛	5.0
鉛油(3.8/4)	5.0
ノノクツクスズA	0.15
ノノクツクスズB,LB	1.0
ヨ330カーボンプラック	4.9, 1.5
コンパウンドは15分間の加熱期間後135℃で50分硬化した。	
<u>パレル58</u>	100.0
高摩耗フアーネスカーボンプラック	50.0
酸化亜鉛	5.0
ステアリン酸	1.0
硫酸	1.25
ニツケルジブチルジオカーバメート	1.0
テトラメチルチウラムモノサルファイド	1.5
メルカブトベンズチアゾール	1.5
コンパウンドは15分間の加熱期間後160℃	

ノノクツクスズA	0.25
ノノクツクスズB,LB	2.5
コンパウンドは15分間の加熱期間後150℃で40分硬化した。	
<u>エピクロルヒドリン/エチレンオキシド共重合体(ヘルカラード)</u>	100.0
高摩耗フアーネスカーボンプラック	40.0
エチレンテオウレア	1.5
ニツケルジブチルジオカーバメート	1.0
ステアリン酸亜鉛	1.0
鉛丹	5.0
コンパウンドは15分間の加熱期間後150℃で60分硬化した。	

ポリエピクロルヒドリン加硫物は実施例Ⅷと同様にしてつくつた。

ニトリルゴム加硫物は実施例Ⅵと同様にしてつくつた。

ポリクロロブレン(ネオブレンWRT)100.0

硫酸 0.5

テトラメチルチウラムジサルファイド 0.5

特開昭50-25682(9)

で35分間硬化した。

SBR加硫物は実施例XVと同様にしてつくつた。

アクリル酸塩ゴム(ハイカーレン5021)100.0

高摩耗フアーネスカーボンプラック 50.0

ステアリン酸 1.0

ニホウ基性ニ亞硝酸鉛(ジホス) 5.0

ヘキサメチレンジアミンカーバメート(ジアクリト) 1.0

重合トリメチルジヒドロキノリン 1.5

(フレクトール)

コンパウンドは15分間の加熱期間後150℃で60分硬化した。

トランヌーポリベンテンマー 100.0

ヨ330カーボンプラック 75.0

プロセスオイル(シルコソール4240) 45.0

酸化亜鉛 5.0

ステアリン酸 1.5

硫酸 2.0

ヨーシクロヘキシルベンズチアジル-2-スルフエンニアミド 1.0

ジフェニルグアニジン	0.5
酸化亜鉛	5.0
ステアリン酸	1.0
オクタミン	1.0
ヨ330カーボンプラック	35.0
ペルマラックス	1.0
軽便焼マグネシア	4.0
オクタミンはジフェニルアミン/ジイソブチレン反応生成物の商標であり、ペルマラックスはジカテコールポレートのジーオルトートルイルグアニジン塩の商標である。	

コンパウンドは15分間の加熱期間後150℃で40分硬化した。

アシブレンCM 100.0

高摩耗フアーネスカーボンプラック 50.0

クマロンインデン樹脂 15.0

ジベンズチアジルジサルファイド 4.0

メルカブトベンズチアゾール 1.0

硫酸 0.75

ヨウ化カルバメート 0.35

ステアリン酸カドミウム 0.5
 ケイタールダは塩化亜鉛／ジベンズチアジルサ
 ルフアイド複合体である。

コンパウンドは15分間の加熱期間後140℃
 で60分硬化した。

ビトンヨ	100.0
マグネシア	1.5.0
中間サーマルカーボンプラック	2.0.0
ジアクリ(ヨウ素化シランマリテン ー／＼ヘキサンジアミン)	3.0

コンパウンドは149℃で30分間プレス硬化
 し、次いでオーブンで205℃で24時間加熱し
 た。

5.添付書類の目録

(1) 国籍日本	(2) 著作権及び肖像権	付1通
(3) 例 言	(4) 似た物登録用書類の英文	(5) 送付請求書
(6) 国際登録	(7) その他	(8) 万葉集

6.前記以外の発明者、著者又は代理人

(1)発明者

居所 イギリス国スマフォードシャー、ニア
 リップフィールド、シェンストン、セント
 ジョーンズ・ヒル、"ホワイト・グーブルズ"
 (香港なし)

氏名 ジエームズ、フランク、ヤードレイ

(2)出願人

(3)代理人

居所 〒100 東京都千代田区大手町二丁目2番1号 新大手町ビルディング331 電話 (211) 3651 (代表)	氏名 (7204) 代理士 浅村 雄
居所 同	氏名 (6226) 代理士 寺崎 孝一
居所 同	氏名 (6772) 代理士 西立人

代理人 浅村 雄

手続補正書(自発)

昭和49年5月13日

特許庁長官署

1.事件の表示

昭和49年特許第37005号

2.発明の名称

ゴム-プラスチック複合体の製造方法

3.補正をする者

事件との関係 特許出願人

住所

(氏名) ポンロップ、リミテッド

4.代理人

居所 〒100 東京都千代田区大手町二丁目2番1号 新大手町ビルディング331 電話 (211) 3651 (代表)	氏名 (6669) 浅村 雄
--	----------------

5.補正命令の日付

昭和49年5月13日

6.補正により増加する発明の数

7.補正の対象 明細書

8.補正の内容 別紙のとおり 明細書の添書(内容に変更なし)



特許法第17条の2の規定による補正の掲載
 昭和49年特許第 27005 号(特開昭
 50-25682 号 昭和50年3月8日
 発行公開特許公報 50-257 号掲載)につ
 いては特許法第17条の2の規定による補正があつ
 たので下記のとおり掲載する。

Int.CP.	識別 記号	府内整理番号
B29C 27/08		7722 4F
B29H 9/00		7179 4F
B32B 25/08		6681 4F
C09J 5/00		6911 4J

2.特許請求の範囲

熱可塑性プラスチック成分を加硫ゴム成分と接触させて、相対運動させ、それによりゴム成分と接触するプラスチック表面を溶融し、次いでプラスチック成分をゴム成分と接触させたまま凝固させることから成り、しかして、プラスチック成分とゴム成分は、ポリ(エチレンテレフタレート)又はポリ(テトラメチレンテレフタレート)、ニトリルゴム、ポリ(エチレンテレフタレート)、ポリ(テトラメチレンテレフタレート)、ポリエステルプロックとポリエーテルプロックを含む極性エラストプラスチック繊状プロック共重合体、又はポリホルムアルデヒドとポリエピクロロヒドリン又はエピクロロヒドリン/エチレンオキサイドゴム、ポリアミドとポリエピクロロヒドリン、硫黄-硬化ポリウレタン、ニトリルゴム又はステレン/ブタジエンゴム、ポリカーボネートとニトリルゴム又はポリエピクロロヒドリン、塩化ビニル重合体又はステレン/アクリロニトリル共重合体とニトリルゴム、メチルメタクリレート樹脂と

手 続 補 正 書

昭和56年1月29日

特許庁長官殿

1. 事件の表示

昭和49年特許第 27005 号

2. 発明の名称

ゴム-プラスチック複合体の製造方法

3. 補正をする者

事件との関係 特許出願人

住所 氏名 ダンロップ、リミテッド
(イギリス)

4. 代理人

住所 T100 東京都千代田区大手町二丁目2番1号
大手町ビルディング 331
電話 (211) 3651 (代表) (6869) 浅村皓

5. 補正命令の日付

昭和 56 年 1 月 29 日

6. 補正により増加する発明の数

7. 補正の対象 明細書の特許請求の範囲の欄

特許庁
56.1.29
小山田二郎

8. 補正の内容 別紙のとおり

添付書類の目録 同時に審査請求書を提出しております。

ポリエピクロロヒドリン；重合体を70%まで含有する実質的に線状の結晶性低圧溶液重合オレフィン重合体とエチレン/ローモノオレフィン共重合体又はエチレン/ローモノオレフィン/ジオレフィン-ポリマー組成物；重合体を55%まで含有する低密度ポリエチレン又はエチレンとビニルアルカン酸エステル、アルキルアクリレート又は塩化ビニルの結晶性共重合体とエチレン/ローモノオレフィン共重合体又はエチレン/ローモノオレフィン/ジオレフィン-ポリマー；ポリ(エチレンテレフタレート)又はポリ(テトラメチレンテレフタレート)とステレン/ブタジエンゴム又はポリブタジエン；ポリエステルプロックとポリエーテルプロックを含む極性エラストプラスチック繊状プロック共重合体とトランス-ポリベンテナマー、天然ゴム、ステレン/ブタジエンゴム、ニトリルゴム、ポリウレタンゴム、アクリレートゴム、ポリクロロブレン、プロピレンオキサイド/不飽和エポキサイドゴム又はポリブタジエンゴム；ポリアミドとフッ化ビニリデンフルオロ

昭 56 5. 19 発行

エラストマー、天然ゴム、ポリクロロブレン、トランス-ポリペンテナマー又はポリブタジエンゴム；ポリカーボキートとポリブタジエンゴム；ポリ（フッ化ビニリデン）とアクリレートゴム；メチルメタクリレート樹脂とニトリルゴム；ポリ（クロロトリフルオロエチレン）とステレン／ブタジエンゴム；およびポリウレタンプラスチックスとステレン／ブタジエンゴム又は天然ゴムの群より選ばれることを特徴とするゴム-プラスチック複合体の製造方法。

3

(12-2)

This Page is inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- BLACK BORDERS
- IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT OR DRAWING
- BLURED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- GRAY SCALE DOCUMENTS
- LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- REPERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.
As rescanning documents *will not* correct images
problems checked, please do not report the
problems to the IFW Image Problem Mailbox